

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 août 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/065956 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
G01N 30/72, H01J 49/04

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris 16 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050010

(22) Date de dépôt international : 9 janvier 2004 (09.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/00343 14 janvier 2003 (14.01.2003) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : CO-
ZIC, Ronan [FR/FR]; 3, rue de Fil étope, F-91640
Brû-sous-Forges (FR). GASS, Jean-Louis [FR/FR]; La
Hulotte, La Plaine, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR).
BOURLIAUD, Jean [FR/FR]; 43, rue Boussingault,
F-75013 Paris (FR).

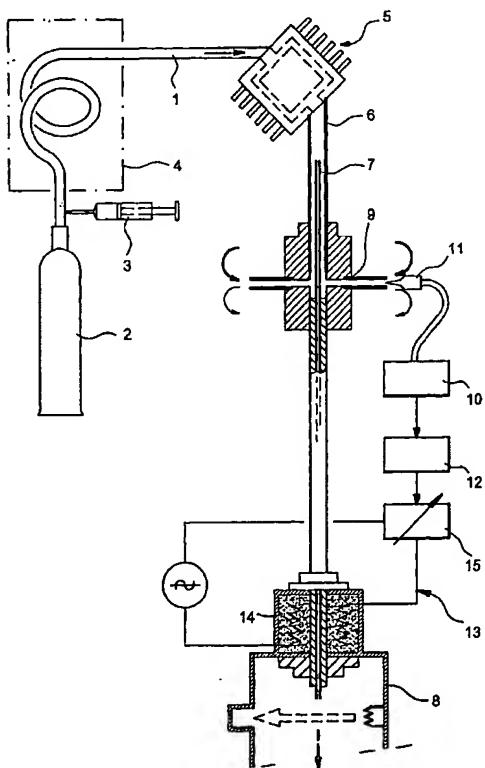
(74) Mandataire : POULIN, Gérard; c/o Brevatome, 3, rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DEVICE FOR AUTOMATED COUPLING BETWEEN A MICRO-CHROMATOGRAPH AND A MASS SPECTROMETER COMPRISING TEMPERATURE ADJUSTMENT

(54) Titre : DISPOSITIF DE COUPLAGE AUTOMATISE ENTRE UN MICRO-CHROMATOGRAPHE ET UN SPECTROMETRE DE MASSE COMPRENNANT UN AJUSTEMENT DE TEMPERATURE



(57) Abstract: The invention concerns an equipment comprising a chromatographic column (1) with final detector (5) and a mass spectrometer, wherein the temperature of an interface including an outlet tube (7) and a capillary tube adjusting the flow rate to the spectrometer (8) is adjusted by means of a flow rate or pressure leakage sensor informing a control module (12) which adjusts the temperature of the interface to equalize the flow rates in the tubes (6 and 7).

(57) Abrégé : Dans un appareillage comprenant une colonne chromatographique (1) à détecteur final (5) et un spectromètre de masse, la température d'une interface comprenant un tube de sortie (7) et un tube capillaire réglant le débit vers le spectromètre (8) est réglé à l'aide d'un capteur de fuite de débit ou de pression renseignant un module de commande (12) qui ajuste la température de l'interface pour égaliser les débits dans les tubes (6 et 7).

WO 2004/065956 A1



AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

I

DISPOSITIF DE COUPLAGE AUTOMATISE ENTRE UN MICRO-
CHROMATOGRAPHIE ET UN
SPECTROMETRE DE MASSE COMPRENANT UN AJUSTEMENT DE
TEMPERATURE

5

DESCRIPTION

L'invention a trait à un dispositif de
10 couplage d'un chromatographe (ou micro-chromatographe)
et d'un spectromètre de masse, du genre comprenant un
ajustement de température à l'interface.

Elle constitue un perfectionnement du
brevet français 2817347 dans lequel est décrite une
15 interface de type ouvert, tout en pouvant dans
certaines réalisations, concerner des couplages un peu
différents, par exemple celui utilisant l'interface de
type fermé. On donnera brièvement quelques
considérations extraites de ce brevet antérieur pour
20 introduire l'invention.

La combinaison d'un micro-chromatographe et
d'un spectromètre de masse est particulièrement
intéressante pour mener certaines analyses de produits
gazeux. Il faut toutefois veiller à maintenir des
25 conditions convenables de fonctionnement pour ces deux
appareils complètement différents. C'est ainsi que le
micro-chromatographe est muni en aval d'un détecteur
tel qu'un catharomètre (ou un microcatharomètre) qui
enregistre les pics de chromatographie par la variation
30 de composition de l'éluat qui le traverse. Sa mesure
n'est toutefois correcte qu'à pression constante, par

exemple à la pression atmosphérique. Le spectromètre de masse travaille cependant sous vide secondaire. Il faut donc produire une différence de pression déterminée entre les deux moyens de mesure alors qu'ils sont proches l'un de l'autre sur l'appareillage, tout en se prémunissant contre les inégalités de fonctionnement provenant, notamment, du pompage du spectromètre et de variations du débit gazeux circulant à travers la colonne chromatographique.

10 Dans le brevet précédent, l'interface entre le chromatographe et le spectromètre de masse était ouverte, c'est-à-dire communiquant avec l'extérieur, et la colonne chromatographique débouchait dans un tube capillaire menant au spectromètre de masse. La 15 communication avec l'extérieur permettait de maintenir une pression constante au catharomètre. Si le débit s'écoulant du chromatographe était supérieur à celui prélevé par le spectromètre, et imposé par les caractéristiques physiques du tube capillaire, une 20 partie de l'éluat gazeux était rejetée hors de l'appareillage et perdue pour la mesure. Dans le cas contraire, le gaz extérieur entrait dans l'appareillage et dans le capillaire et participait à la mesure du spectromètre de masse en la faussant.

25 Les inventeurs de ce brevet antérieur avaient accordé le débit du spectromètre de masse et le débit du chromatographe par un chauffage réglable de l'interface, après avoir constaté qu'un chauffage de l'interface diminuait le débit de gaz admis dans le 30 tube capillaire du spectromètre de masse, et qu'au contraire un refroidissement augmentait ce débit. Il

était proposé d'examiner le signal du bruit de fond du spectromètre de masse pour détecter l'entrée du gaz extérieur et maintenir celui-ci à une quantité aussi petite que possible afin d'égaliser au mieux les débits 5 passant par le spectromètre et par le chromatographe. Dans le cas où l'air extérieur entourait l'appareil et pouvait y pénétrer, il était conseillé de suivre les intensités des pics de l'eau, de l'azote et de l'oxygène dans le spectromètre de masse : une 10 augmentation des pics caractéristiques de l'air, c'est-à-dire des pics d'azote et d'oxygène par rapport au pic caractéristique de l'eau traduisait une entrée d'air. L'opérateur pouvait alors ajuster la température à 15 l'interface pour corriger le débit en conséquence.

Il est malheureusement apparu que ce procédé ne se prêtait pas facilement à une automatisation. L'objet de l'invention est donc de fournir un dispositif permettant d'ajuster les débits entre le détecteur d'un chromatographe et un 20 spectromètre de masse situé en aval de façon aussi bonne que dans le brevet antérieur, mais de façon automatique. La solution proposée consiste à adopter une autre mesure pour accomplir le réglage de température. Plusieurs possibilités intéressantes 25 existent, qui reposent sur la mesure d'une fuite, ou bien d'une pression à un endroit approprié de l'appareillage.

La pression est en effet un paramètre simple, directement corrélé à une irrégularité de débit 30 et qui peut donc être exploité facilement par un moyen d'asservissement usuel tout en permettant une

correction presque immédiate. Le lieu de mesure sera souvent à l'interface entre le chromatographe et le spectromètre, mais il pourra aussi être ailleurs, plus en aval et notamment au spectromètre ; des dispositifs 5 assez différents d'aspect pourront être préconisés selon la nature de l'interface (ouverte ou fermée).

L'invention concerne encore un dispositif d'analyse comprenant un micro-chromatographe et un spectromètre de masse, la sortie du micro-chromatographe étant reliée à l'entrée du spectromètre de masse par un dispositif de couplage automatisé selon la définition précédente ; et qui peut être muni, en outre, en amont du micro-chromatographe, d'un dispositif de pré-concentration reposant sur une 10 adsorption suivie d'une thermo-désorption, par exemple 15 le pré-concentrateur Airsense[®] « μTD ».

L'invention sera maintenant décrite en liaison aux figures 1, 2 et 3, qui représentent des réalisations respectives de l'invention.

20 La figure 1 illustre un appareillage sur lequel l'invention est susceptible d'être implantée. Il comprend une colonne chromatographique 1 alimentée en amont par une source de gaz vecteur ou éluant et par un injecteur du produit à analyser ou soluté. La colonne 25 chromatographique 1 est chauffée dans un four 4 à la température voulue. Il est connu que les composants du produit à analyser traversent la colonne 1 à des vitesses différentes selon leur affinité chimique avec une phase stationnaire spécifique y étant contenue. Un 30 microcatharomètre 5 est disposé à la sortie de la colonne 1 et mesure de façon connue les variations de

composition du gaz qui le traverse. La colonne se poursuit en un tube 6 au-delà du microcathoromètre 5, qui ne contient généralement pas de phase stationnaire et dans lequel les gaz peuvent circuler. Un tube 5 capillaire 7 est logé dans le tube 6 et le prolonge jusqu'à un spectromètre de masse 8 qui effectue une autre mesure sur les composés séparés par le chromatographe. Le tube 6 comprend au moins une ouverture 9 non loin de l'extrémité du tube capillaire 10 7 afin de maintenir la pression au microcatharomètre 5 à une valeur invariable, selon l'avantage de cette interface ouverte entre la colonne 1 et le spectromètre 8. La propriété essentielle du tube capillaire 7 est de ne permettre le passage que d'un débit maximal de gaz 15 dépendant de la température. Si le débit sortant de la colonne 1 est supérieur, l'excédent fuit du tube 6 à l'ouverture 9 ; sinon, du gaz environnant entre dans le tube 6, puis dans le tube capillaire 7 et aboutit au spectromètre de masse 8 si cette condition se 20 maintient.

Selon un mode de réalisation de l'invention, il est prévu de disposer un détecteur de fuite de gaz 10 à l'ouverture 9. Il peut comprendre lui aussi un microcatharomètre et fonctionner à partir de 25 la différence de conductivité thermique entre le gaz ambiant et le gaz de fuite. Il comprend une sonde aspirante 11 placée à l'ouverture 9. Le détecteur de fuite LD 228 de la société GL Sciences a par exemple une sensibilité de 0,01 ml par minute, ce qui est 30 suffisant dans l'application considérée pour donner de bons résultats.

D'autres détecteurs pourraient être envisagés et notamment des débimètres, par exemple de type Honeywell[®] « AWM 40000 Series », également sensibles à une variation de conductivité thermique.

5 L'avantage est de pouvoir plus facilement récupérer le signal mesuré pour contrôler ensuite la régulation en température de l'interface.

Le signal du détecteur 10 est fourni à un module de commande 12 qui agit sur un moyen de réglage 10 de température 13 de l'interface. Ce moyen 13 peut, de façon analogue au brevet précédent, consister en un circuit électrique comprenant une résistance 14 de chauffage située par exemple près du spectromètre de masse 8. Préférentiellement, le moyen 13 doit consister 15 en un système de chauffage homogène de la longueur maximale du tube capillaire 7. Il comprend ici un élément réglable 15 sur lequel agit le module de commande 12 en fonction du signal du détecteur 10. Le module de commande 12 peut comprendre une carte 20 électronique ou un moyen de calibration analogue donnant un réglage de l'élément 15 en fonction du signal reçu exprimant l'écart avec un état souhaité.

La figure 2 illustre un autre mode de réalisation analogue au précédent, si ce n'est que le 25 détecteur 10 est remplacé par un autre détecteur de pression 16 se branchant sur la chambre 17 du spectromètre de masse 8. De façon connue, la jauge d'ionisation Hewlett-Packard[®] « HP59864 » par exemple, peut estimer la pression dans la chambre 17 à partir de 30 la densité de l'air mesurée dans le spectromètre de masse. Le détecteur 16 renseigne le module de commande

12 de la même façon que le détecteur précédent 10, le reste de l'appareillage étant inchangé. Il est en effet apparu parfaitement possible de régler le chauffage de l'interface au moyen de la pression dans la chambre 17.

5 L'interface reste ouverte dans ce mode de réalisation.

Une interface fermée est illustrée à la figure 3. Le tube 6 ne communique plus avec l'extérieur, de sorte que le seul exutoire de l'éluat est le tube capillaire 7. L'interface fermée n'avait 10 pas été considérée dans le brevet précédent, mais il est possible de lui appliquer les perfectionnements de celui-ci. On peut par exemple disposer un capteur de pression 18, par exemple le capteur Sensor Technics® "HCX Series", au bout du tube 6 pour y mesurer la 15 pression de l'éluat et l'asservir à une valeur fixe qui garantit l'égalité des débits. La commande de la température de l'interface se fait encore par le module de commande 12 et le circuit électrique de chauffage.

REVENDICATIONS

- 1) Dispositif de couplage d'un chromatographe (1) et d'un spectromètre de masse (8), 5 comprenant une interface fermée entre un détecteur final (5) du chromatographe et le spectromètre, l'interface comprenant un tube (6) sortant du chromatographe dans lequel un tube capillaire (7) menant dans le spectromètre est enfoncé, et un moyen de 10 réglage (14, 15) de température, caractérisé en ce qu'il comprend un capteur de pression (18) dans le tube sortant du chromatographe, par lequel un module de commande (12) du moyen de réglage de température est renseigné.
- 15 2) Dispositif de couplage d'un chromatographe (1) et d'un spectromètre de masse (8), comprenant une interface ouverte entre un détecteur final (5) du chromatographe et le spectromètre, l'interface comprenant un tube (6) sortant du 20 chromatographe dans lequel un tube capillaire (7) menant dans le spectromètre est enfoncé, et un moyen de réglage (14, 15) de température, caractérisé en ce qu'il comprend un capteur de débit ou un détecteur de 25 fuite (10) à travers le tube sortant du chromatographe par lequel un module de commande (12) du moyen de réglage de température est renseigné.
- 3) Dispositif de couplage d'un chromatographe (1) et d'un spectromètre de masse (8), 30 comprenant une interface ouverte entre un détecteur final (5) du chromatographe et le spectromètre, l'interface comprenant un tube (6) sortant du

chromatographe dans lequel un tube capillaire (7) menant dans le spectromètre est enfoncé, et un moyen de réglage (14, 15) de température, caractérisé en ce qu'il comprend un capteur de pression (16) dans une 5 chambre du spectromètre de masse, par lequel un module de commande (12) du moyen de réglage de température est renseigné.

4) Dispositif d'analyse comprenant un micro-chromatographe et un spectromètre de masse, la 10 sortie du micro-chromatographe étant reliée à l'entrée du spectromètre de masse par un dispositif de couplage automatisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

5) Dispositif d'analyse selon la 15 revendication 4, muni, en outre, en amont du micro-chromatographaphe, d'un dispositif de pré-concentration reposant sur une adsorption suivie d'une thermodesorption, par exemple le pré-concentrateur Airsense ® « μTD ».

1 / 3

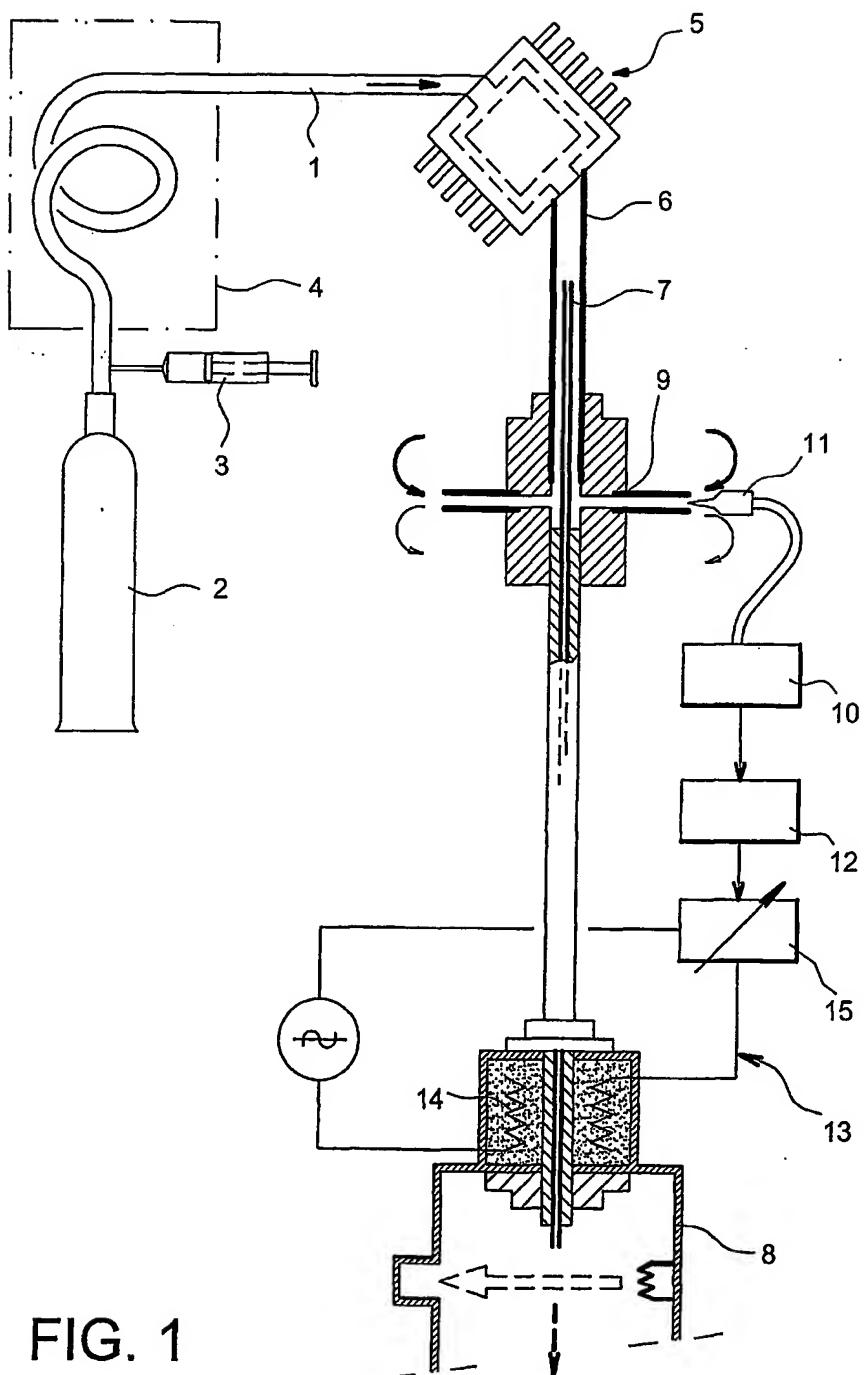


FIG. 1

2 / 3

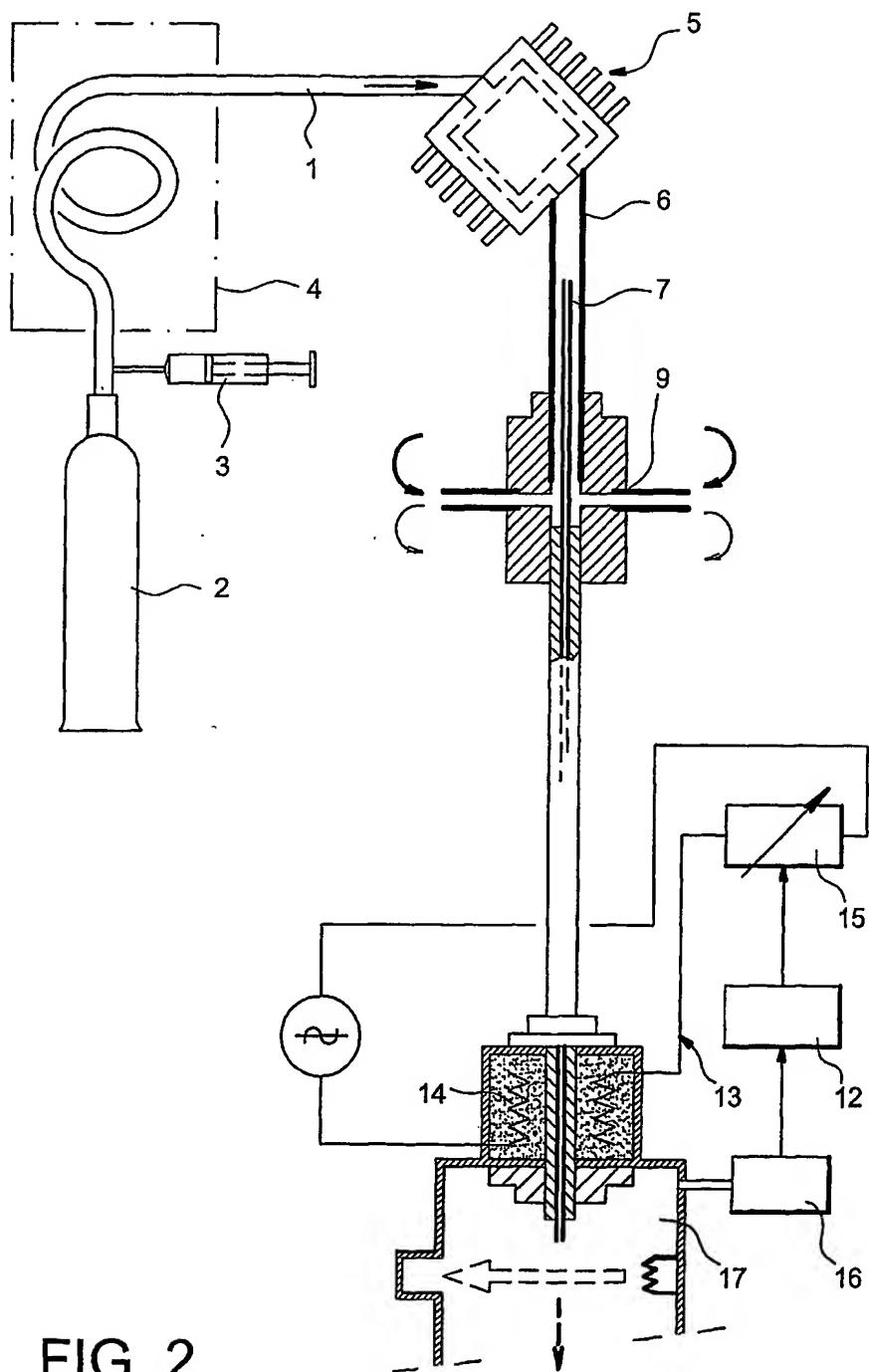


FIG. 2

3 / 3

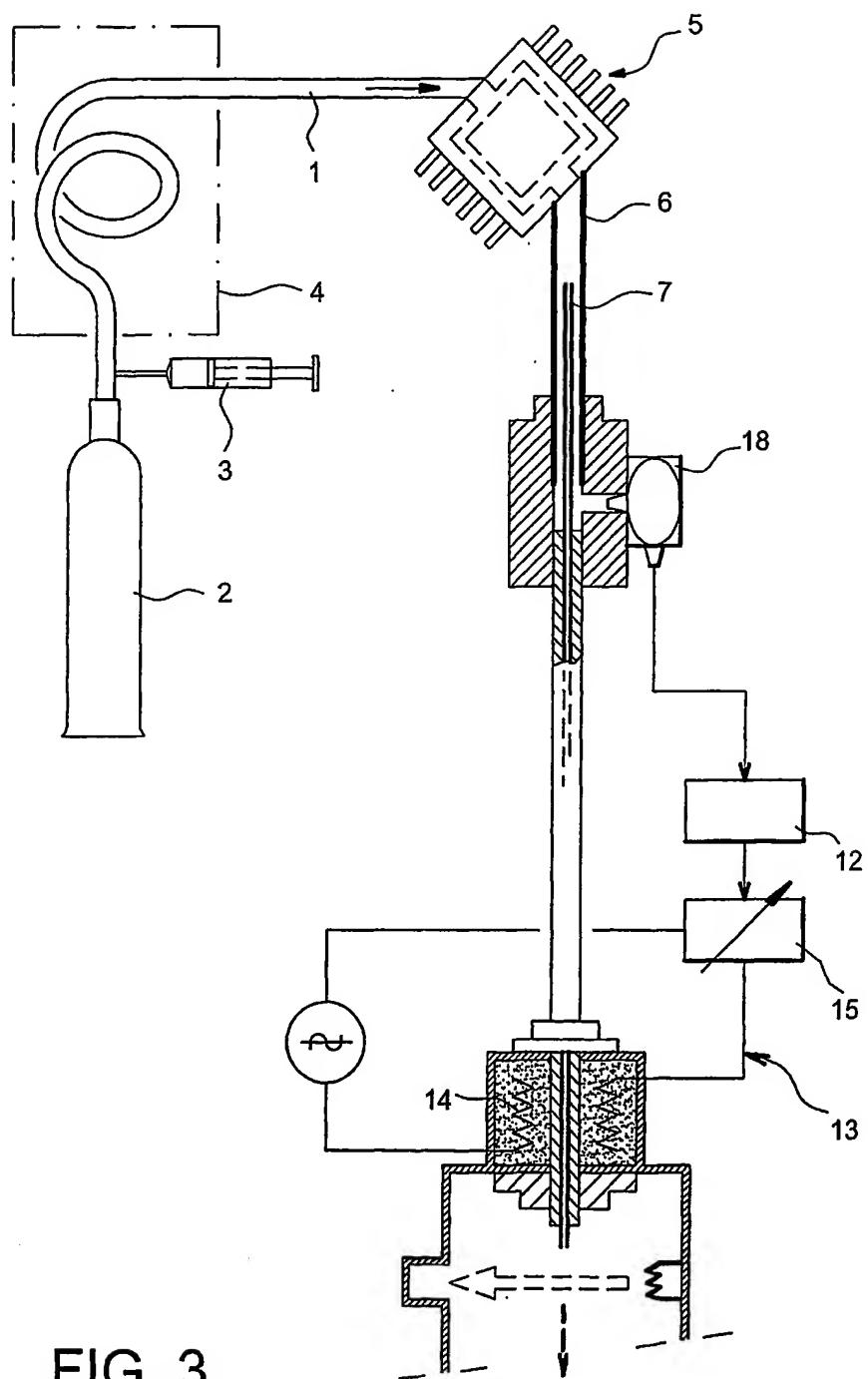


FIG. 3